

明 細 書

発明の名称：

アクリルゴムの製造方法、および、その製造方法により得られるアクリルゴム

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルゴムの製造方法、その製造方法により得られるアクリルゴム、それを含んでなるゴム組成物、及びそのゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性に優れるアクリルゴムの製造方法、その製造方法により得られるアクリルゴム、それを含んだゴム組成物、及びそのゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物に関する。

背景技術

[0002] アクリルゴムは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体であり、一般に耐熱性、耐油性及び耐オゾン性に優れたゴムとして知られ、自動車関連の分野などで広く用いられている。

[0003] このようなアクリルゴムは、通常、アクリルゴムを構成する単量体混合物を乳化重合し、得られた乳化重合液に、凝固剤を添加することで凝固させ、凝固により得られた含水クラムを乾燥することで製造される（たとえば、特許文献1参照）。含水クラムの乾燥には、生産性の観点より、連続工程での乾燥が可能なベルトコンベヤー式のバンドドライヤーや押出機などの乾燥装置が用いられている。一方で、このように製造されるアクリルゴムは、長期間の貯蔵においてムーニースコーチや、やけ等の問題が発生することが課題になっていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-145291号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、常態物性を良好に保ちながら、優れた貯蔵安定性を実現できるアクリルゴムの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、アクリルゴムの製造方法において特定の2種の乳化剤を組み合わせることで乳化重合を行い、得られる乳化重合液を金属硫酸塩を用いて凝固し得られる含水クラムを洗浄・乾燥することで、常態物性を良好に保ちながら、優れた貯蔵安定性を実現できるアクリルゴムを製造できることを見出した。
- [0007] 本発明者等は、また、アクリルゴムが架橋性官能基を有すること、特定割合の2種乳化剤と重合開始剤としてレドックス系重合触媒を用いること、特に特定の2種類の還元剤を組み合わせること、凝固剤として、1価または2価の金属硫酸塩を用いること、そして、乳化重合液と金属硫酸塩との接触を加温して行い、酸洗浄を含む洗浄を行うことの少なくとも1つの態様を採用することで、本発明の目的が更に高度に達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0008] かくして本発明によれば、(メタ)アクリル酸エステルと、カルボキシル基含有単量体、エポキシ基含有単量体及びハロゲン基含有単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋性単量体とを含む単量体をノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤との存在下に重合開始剤を用いて乳化重合し乳化重合液を得る乳化重合工程と、前記乳化重合液を金属硫酸塩と接触させて凝固し含水クラムを得る凝固工程と、前記含水クラムに対して洗浄を行う洗浄工程と、洗浄した前記含水クラムを乾燥する乾燥工程と、を備えるアクリルゴムの製造方法が提供される。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記ノニオン性乳化剤と前記アニオン性乳化剤の使用割合が、ノニオン性乳化剤／アニオン性乳化剤の重量比で、1／99～99／1の範囲あることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記ノニオン性乳化剤と前記アニオン性乳化剤の使用割合が、ノニオン性乳化剤／アニオン性乳化剤の重量比で、50／50～75／25の範囲であることが好ましい。

[0009] 本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記重合開始剤が、還元剤と組み合わせられるものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記還元剤として、少なくとも2種の化合物を用いることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記還元剤として、還元状態にある金属イオン含有化合物と、前記還元状態にある金属イオン含有化合物以外の還元剤とを組み合わせ用いることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記還元状態にある金属イオン含有化合物が、硫酸第一鉄であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記還元状態にある金属イオン含有化合物以外の還元剤が、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸またはアスコルビン酸塩であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記還元状態にある金属イオン含有化合物以外の還元剤が、アスコルビン酸塩であることが好ましい。

[0010] 本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記重合開始剤が、有機過酸化物または無機過酸化物であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記乳化重合液と前記金属硫酸塩との接触を、前記乳化重合液に前記金属硫酸塩を添加するか、前記乳化重合液を前記金属硫酸塩の溶液または分散液に投入するかのいずれかの方法で行うことが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記乳化重合液と前記金属硫酸塩とを接触する温度が、60℃以上であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記金属硫酸塩が、1価または2価の金属硫酸液であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記アニオン性乳化剤が、

リン酸エステル塩であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法においては、前記洗浄が、酸洗浄を含むものであることが好ましい。

[0011] また、本発明によれば、上記製造方法で製造されるアクリルゴムが提供される。

本発明のアクリルゴムにおいては、単量体組成が、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位 50～99.9 重量%、架橋性単量体単位 0.01～20 重量%及び共重合可能な他の単量体単位 0～49.9 重量%であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムにおいては、ムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）が、10～150 の範囲であることが好ましい。

[0012] また、本発明によれば、上記アクリルゴムを含むゴム成分と架橋剤とを含んでなるゴム組成物が提供される。

本発明のゴム組成物においては、前記架橋剤が、多価アミン化合物、多価エポキシ化合物、多価カルボン酸、有機カルボン酸アンモニウム塩、有機カルボン酸金属塩、イソシアヌル酸化合物、トリアジン化合物、及び金属石鹼／硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

本発明のゴム組成物においては、更に、架橋促進剤を配合してなることが好ましい。

本発明のゴム組成物においては、前記架橋促進剤が、グアニジン系架橋促進剤、ジアザビシクロアルケン系架橋促進剤、脂肪族2級アミン系架橋促進剤、脂肪族3級アミン系架橋促進剤及びジチオカルボミン酸塩系加硫促進剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

本発明のゴム組成物においては、更に、スコーチ抑制剤を配合してなることが好ましい。

本発明のゴム組成物においては、更に、老化防止剤を配合してなることが好ましい。

本発明のゴム組成物においては、更に、充填剤を配合してなることが好ま

しい。

また、本発明によれば、上記ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、常態物性を良好に保ちながら、優れた貯蔵安定性を実現できるアクリルゴム、ならびに、それを含んだゴム組成物、及びそのゴム架橋物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 「製造方法」

本発明のアクリルゴムの製造方法は、（メタ）アクリル酸エステル〔アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの意。以下、（メタ）アクリル酸メチルなど同様。〕と、カルボキシル基含有単量体、エポキシ基含有単量体及びハロゲン基含有単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種の架橋性単量体とを含む単量体をノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤との存在下に重合開始剤を用いて乳化重合し乳化重合液を得る乳化重合工程と、乳化重合液を金属硫酸塩と接触させて凝固し含水クラムを得る凝固工程と、含水クラムに対して洗浄を行う洗浄工程と、洗浄した含水クラムを乾燥する乾燥工程とを備える。

[0015] <単量体>

本発明の乳化重合工程に使用される単量体は、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とすることが特徴である。主成分である（メタ）アクリル酸エステルとしては、格別な限定はないが、例えば（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。

[0016] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数１～１２のアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが用いられ、炭素数１～８のアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、炭素数２～６のアルカノールと（メタ）アクリル酸のエステルがより好ましい。具体

的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられ、これらの中でも、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルが特に好ましい。

[0017] (メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、炭素数2～12のアルコキシアルキルアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルなどが好ましく、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチルがより好ましく、アクリル酸2-メトキシエチルがさらに好ましい。

[0018] これら(メタ)アクリル酸エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。重合に用いる単量体中の(メタ)アクリル酸エステルの含有量は、単量体中の主成分であることが好ましく、通常50～99.9重量%、好ましくは60～99.7重量%、より好ましくは70～99.5重量%である。(メタ)アクリル酸エステルの含有量が過度に少ないと、得られるゴム架橋物の耐候性、耐熱性、及び耐油性が低下するおそれがあり、一方、過度に多いと、得られるゴム架橋物の耐熱性が低下するおそれがある。また、(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル30～100重量%、及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル70～90重量%からなるものを用いることが好

ましい。

[0019] 本発明の乳化重合工程において重合に用いる単量体としては、上記（メタ）アクリル酸エステル以外に、架橋性単量体、共重合可能な他の単量体を含むことができる。

[0020] 架橋性単量体としては、格別な限定はなく、例えば、カルボキシル基含有単量体、エポキシ基含有単量体、ハロゲン原子含有単量体、ジエン単量体などが挙げられ、好ましくはカルボキシル基含有単量体、エポキシ基含有単量体、ハロゲン原子含有単量体であり、より好ましくはハロゲン原子含有単量体である。

[0021] カルボキシル基含有単量体としては、格別な限定はないが、例えば、 α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸を好適に用いることができる。 α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、炭素数3～12の α ， β －エチレン性不飽和モノカルボン酸、炭素数4～12の α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸、炭素数4～12の α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルなどが挙げられる。 α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸を用いることにより、得られるアクリルゴムをゴム架橋物とした場合の耐圧縮永久歪み性をより高めることができ好ましい。

[0022] 炭素数3～12の α ， β －エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α －エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などを挙げるができる。炭素数4～12の α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などが挙げられる。炭素数4～12の α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルとしては、例えば、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ*n*－ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ*n*－ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘ

キシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキセニルなどの脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノ *n*-ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシルなどのイタコン酸モノエステル；などが挙げられる。

[0023] カルボキシル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルがより好ましく、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルが特に好ましい。好ましい具体的としては、フマル酸モノ *n*-ブチル、マレイン酸モノ *n*-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキシルなどが挙げられ、フマル酸モノ *n*-ブチルが特に好ましい。なお、上記単量体のうち、ジカルボン酸には、無水物として存在しているものも含まれる。

[0024] エポキシ基含有単量体としては、格別な限定はないが、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル；*p*-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有スチレン；アリルグリシジリエーテルおよびビニルグリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-1-ブテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、4-ビニルシクロヘキシルグリシジリエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセンおよびアリルフェニルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有エーテル；などが挙げられる。

[0025] ハロゲン原子含有単量体としては、格別な限定はないが、例えば、ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル、(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアリルエステル、(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステル、ハロゲン含有不飽和エーテル、ハロゲン含有不飽和ケトン、ハロメチル

基含有芳香族ビニル化合物、ハロゲン含有不飽和アミド、ハロアセチル基含有不飽和単量体などが挙げられる。

[0026] ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステルとしては、例えば、クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸1-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸1, 2-ジクロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸2, 3-ジクロロプロピルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ハロアシロキアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(クロロアセトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)プロピルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和エーテルとしては、例えば、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、2-クロロエチルアリルエーテル、3-クロロプロピルアリルエーテルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和ケトンとしては、例えば、2-クロロエチルビニルケトン、3-クロロプロピルビニルケトン、2-クロロエチルアリルケトンなどが挙げられる。ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物としては、例えば、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、p-クロロメチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和アミドとしては、例えば、N-クロロメチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。ハロアセチル基含有不飽和単量体としては、例えば、3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピル

アリルエーテル、*p*-ビニルベンジルクロロ酢酸エステルなどが挙げられる。これらの中でも、ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステルが好ましく、クロロ酢酸ビニル（モノクロロ酢酸ビニル）がより好ましい。

[0027] これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。単量体中の架橋性単量体の含有量は、通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%である。架橋性単量体の含有量を上記範囲とすることにより、得られるアクリルゴムを架橋物としたときの機械的特性、及び耐圧縮永久歪み性を高度にバランスさせることができ好適である。

[0028] 共重合可能な他の単量体としては、共重合可能であれば格別な限定はないが、例えば、芳香族ビニル単量体、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、アクリルアミド系単量体、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。アクリルアミド系単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。その他のオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。これら共重合可能な他の単量体の中でも、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレンおよび酢酸ビニルが好ましく、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレンがより好ましい。

[0029] これら共重合可能な他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。単量体中のこれら共重合可能な他の単量体の含有量は、通常49.99重量%以下、好ましくは39.9重量%以下、より好ましくは29.5重量%以下である。

[0030] <乳化重合工程>

本発明の乳化重合工程は、上記（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体をノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤との存在下に重合開始剤を用いて乳化重合し乳化重合液を得ることを特徴とする。

[0031] ノニオン性乳化剤としては、特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル；ポリオキシエチレンステアリン酸エステルなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル；ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体；などを挙げることができる。これらの中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体などが好ましく、特にポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体が好ましい。ノニオン性乳化剤の重量平均分子量は、格別な限定はないが、通常300～50,000、好ましくは500～30,000、より好ましくは1,000～15,000の範囲である。これらのノニオン性乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0032] アニオン性乳化剤としては、格別な限定はなく、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸の塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステルナトリウムなどのリン酸エステル塩、好ましくは疎水基の炭素数が6以上のアルコールのリン酸エステルナトリウムなどの高級アルコールリン酸エステル塩；アルキルスルホコハク酸塩などを挙げることができる。これらのアニオン性乳化剤の中でも、リン酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩が好ましく、高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩がより好ましく、高級アルコールリン酸エステル塩がさらに好ましい。これ

らのアニオン性乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ
て用いることができる。

[0033] ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤との使用割合は、ノニオン性乳化剤
／アニオン性乳化剤の重量比で、通常1／99～99／1、好ましくは10
／90～80／20、より好ましくは25／75～75／25、さらに好ま
しくは50／50～75／25、最も好ましくは65／35～75／25の
範囲である。ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤との割合をこの範囲にす
ることで、乳化重合時における重合装置（たとえば、重合槽）へのポリマー
などの付着による汚れの発生を抑制しつつ、凝固剤としての金属硫酸塩の使用
量を低減することが可能となり、結果として、最終的に得られるアクリル
ゴム中における凝固剤量を低減することができ、これにより得られるゴム架
橋物の耐水性を向上させることができる。また、ノニオン性乳化剤とアニオ
ン性乳化剤との割合をこの範囲にすることで、乳化作用を高めることができ
るため、乳化剤自体の使用量をも低減することができ、結果として、最終的
に得られるアクリルゴム中に含まれる乳化剤の残留量を低減することができ
、これにより、得られるアクリルゴムの耐水性をより高めることができ好適
である。

[0034] 乳化剤の使用量は、重合に用いる単量体100重量部に対する、用いる乳
化剤の総量で、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、
より好ましくは1～3重量部の範囲である。

[0035] 本発明においては、乳化剤として、必要に応じて、その他の乳化剤を用い
ることができる。その他の乳化剤としては、例えば、カチオン性乳化剤など
が挙げられ、具体的には、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジ
アルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライドなどで
ある。これらのその他の乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組
み合わせて用いることができ、その使用量は、本発明の目的を損ねない範囲
で適宜選択される。

[0036] 重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ジ

イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；などを用いることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは２種類以上を組み合わせる用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合に用いる単量体１００重量部に対して、好ましくは０．００１～１．０重量部である。

[0037] 重合開始剤として有機過酸化物及び／または無機過酸化物を用いるときは、還元剤と組み合わせるレドックス系重合開始剤として使用することが好ましい。組み合わせる還元剤としては、特に限定されないが、例えば、硫酸第一鉄、ヘキサメチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオン含有化合物；アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウムなどのアスコルビン酸（塩）；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウムなどのエリソルビン酸（塩）；糖類；ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのスルフィン酸塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムの亜硫酸塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸水素カリウムなどのピロ亜硫酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムなどのチオ硫酸塩；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウムの亜リン酸（塩）；ピロ亜リン酸、ピロ亜リン酸ナトリウム、ピロ亜リン酸カリウム、ピロ亜リン酸水素ナトリウム、ピロ亜リン酸水素カリウムなどのピロ亜リン酸（塩）；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが挙げられる。

[0038] これらの還元剤は、それぞれ単独で、または２種以上を組合せて用いることができるが、２種以上を組合せて用いることが好ましく、より好ましくは第一還元剤としての還元状態にある金属イオン含有化合物と第二還元剤として還元状態にある金属イオン含有化合物以外の還元剤とを組み合わせること、さ

らに好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸（塩）及び／またはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとを組み合わせること、特に好ましくは硫酸第一鉄とアルコルビン酸塩と組み合わせることによって本願の目的をより高度に達成することができ好適である。還元剤の使用量は、重合に用いる単量体 100 重量部に対して総量として、好ましくは 0.0001～0.5 重量部の範囲である。

- [0039] 水の使用量は、重合に用いる単量体 100 重量部に対して、好ましくは 80～500 重量部、より好ましくは 100～300 重量部である。
- [0040] 乳化重合に際しては、必要に応じて、分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。
- [0041] 乳化重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法で行ってもよいが、半回分式が好ましい。具体的には、重合開始剤および還元剤を含む反応系中に、重合に用いる単量体を、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行うなど、重合に用いる単量体、重合開始剤、および還元剤のうち少なくとも 1 種については、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行うことが好ましく、重合に用いる単量体、重合開始剤、および還元剤の全てについて、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行うことがより好ましい。これらを連続的に滴下しながら重合反応を行うことにより、乳化重合を安定的に行うことができ、これにより、重合反応率を向上させることができる。なお、重合は通常 0～70℃、好ましくは 5～50℃の温度範囲で行なわれる。
- [0042] また、重合に用いる単量体を連続的に滴下しながら重合反応を行う場合には、重合に用いる単量体を、乳化剤および水と混合し、単量体乳化液を得て（乳化液調製工程）、単量体乳化液の状態で連続的に滴下することが好ましい。単量体乳化液の調製方法としては特に限定されず、重合に用いる単量体の全量と、乳化剤の全量と、水とをホモミキサーやディスクタービンなどの攪拌機などを用いて攪拌する方法などが挙げられる。単量体乳化液中の水の

使用量は、重合に用いる単量体 100 重量部に対して、好ましくは 10～70 重量部、より好ましくは 20～50 重量部である。

[0043] また、重合に用いる単量体、重合開始剤、および還元剤の全てについて、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行う場合には、これらは別々の滴下装置を用いて重合系に滴下してもよいし、あるいは、少なくとも重合開始剤と還元剤については、予め混合し、必要に応じて水溶液の状態として同じ滴下装置から重合系に滴下してもよい。滴下終了後は、さらに重合反応率向上のため、任意の時間反応を継続してもよい。

[0044] 乳化重合の終了は、必要に応じて重合停止剤を添加して行うことができる。重合停止剤としては、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ハイドロキノンなどが挙げられる。重合停止剤の使用量は、特に限定されないが、重合に用いる単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～2 重量部である。

[0045] <乳化重合液への配合剤添加>

本発明の乳化重合工程においては、乳化重合により得られた、凝固前の乳化重合液に必要なに応じて各種配合剤を添加し、生成したアクリルゴム重合体中に均一分散させることができる。添加する配合剤としては、ゴム用配合剤であれば格別な限定はないが、例えば、老化防止剤、滑剤、アルキレンオキシド系重合体などが効果的に配合でき好適である。

[0046] 例えば、老化防止剤を、凝固を行う前の乳化重合液に予め含有させておくことにより、後述する乾燥工程における乾燥時の熱によるアクリルゴムの劣化を有効に抑制することができるものである。具体的には、乾燥時の加熱による劣化に起因するムーニー粘度の低下を効果的に抑制することができ、これにより、ゴム架橋物とした場合における、常態の引張強度や破断伸びなどを効果的に高めることができるものである。加えて、凝固を行う前の乳化重合液の状態において、老化防止剤を配合することにより、老化防止剤を適切

に分散させることができるため、老化防止剤の配合量を低減させた場合でも、その添加効果を十分に発揮させることができるものである。具体的には、老化防止剤の配合量を、乳化重合液中のアクリルゴム成分 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 2 重量部、より好ましくは 0.2 ~ 1.2 重量部と比較的少ない配合量としても、その添加効果を十分に発揮させることができるものである。なお、老化防止剤を、凝固を行う前の乳化重合液中に含有させた場合でも、後の凝固や洗浄、乾燥などにおいて、添加した老化防止剤は、実質的に除去されることはないため、その添加効果を充分発揮できるものである。また、老化防止剤を乳化重合液に含有させる方法としては、乳化重合後であって、かつ、凝固を行う前の乳化重合液に添加する方法や、乳化重合を行う前の溶液に添加する方法が挙げられるが、乳化重合を行う前の溶液に添加した場合には、乳化重合時に凝集物が発生し、これにより、重合装置の汚れなどが発生するおそれがあるため、乳化重合後であって、かつ、凝固を行う前の乳化重合液に添加する方法の方が好ましい。

[0047] 老化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、モノ(又はジ、又はトリ)(α -メチルベンジル)フェノールなどのスチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(6- α -メチルベンジル-*p*-クレゾール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル、アルキル化ビスフェノール、*p*-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物などの硫黄原子を含有しないフェノール系老化防止剤；2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール、2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル

ーオークレゾール)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールなどのチオフェノール系老化防止剤;トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの亜燐酸エステル系老化防止剤;チオジプロピオン酸ジラウリルなどの硫黄エステル系老化防止剤;フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、*p*-(*p*-トルエンスルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、*N,N*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-イソプロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物などのアミン系老化防止剤;2-メルカプトベンズイミダゾールなどのイミダゾール系老化防止剤;6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤;2,5-ジ-(*t*-アミル)ハイドロキノンなどのハイドロキノン系老化防止剤;などが挙げられる。これらの老化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0048] 滑剤としては、格別な限定はなく、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、合成ポリエチレンワックスなどの炭化水素系滑剤;ステアリン酸アルキルエステルなどの脂肪酸エステル系滑剤;テアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤;ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸系滑剤;ポリオキエチレンステアリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸などのポリオキエチレン高級アルコールリン酸などの燐酸エステル系滑剤;炭素数10~30、好ましくは炭素数12~20の脂肪酸などの高級脂肪酸系滑剤;などが挙げられる。

[0049] これらの中でも、脂肪酸エステル系、脂肪酸アミド系、燐酸エステル系、及び高級脂肪酸系などの滑剤、好ましくは燐酸エステル系滑剤及び高級脂肪

酸系滑剤、より好ましくはポリオキエチレンステアリルエーテルリン酸を用いた時に、製造されるアクリルゴムの乾燥時の取り扱い性とロール加工性が高度に改善され好適である。

[0050] これらの滑剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その添加量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、乳化重合液に含まれるアクリルゴム成分100重量部に対して、通常0.0001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部、より好ましくは0.01～1重量部の範囲である。

[0051] 滑剤を、凝固を行う前の乳化重合液に予め含有させておくことにより、滑剤を、凝固を行う前の乳化重合液中に良好に分散させることができるため、これにより、凝固後のアクリルゴム中に、滑剤を良好に分散させた状態にて含有させることができる。そして、その結果として、得られるアクリルゴム中に、滑剤を適切に含ませることができ（好適には、均一に分散させた状態で含ませることができ）、これにより、得られるアクリルゴムの乾燥時の取り扱い性、およびロール加工性に優れたものとすることができる。なお、滑剤を、凝固を行う前の乳化重合液に含有させた場合でも、後の凝固や洗浄、乾燥などにおいて、添加した滑剤は、実質的に除去されることはないため、その添加効果を充分発揮できるものである。一方で、凝固後に、滑剤を添加した場合には、アクリルゴム中に、滑剤を分散させることが困難となり、そのため、アクリルゴム中に滑剤を含ませることができず（特に、均一に分散させた状態で含ませることができず）、滑剤を配合することによる効果、たとえば、アクリルゴム製造時の乾燥時の付着等の抑制効果が得難くなってしまう。

[0052] アルキレンオキシド系重合体としては、アルキレンオキシドの重合体であれば格別な限定はないが、通常は低級アルキレンオキシドの重合体を用いられる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体などが挙げられ、この中でもポリエチレンオキシドが好適である。アルキレンオキシド系重合体の重量平均

分子量は、使用目的に応じて選択されるが、通常10,000～6,000,000、好ましくは30,000～1,000,000、より好ましくは50,000～500,000、特に好ましくは50,000～300,000、最も好ましくは80,000～200,000の範囲である。アルキレンオキシド系重合体の重量平均分子量がこの範囲にあるときに、本発明の目的を高度に達成でき好適である。

[0053] これらのアルキレンオキシド系重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.01～1重量部、より好ましくは0.01～0.6重量部、さらに好ましくは0.02～0.5重量部の範囲である。アルキレンオキシド系重合体を、凝固前の乳化重合液に予め含有させておくことにより、乳化重合液の凝固性を向上させることができ、これにより、凝固工程における凝固剤量を低減させることができることから、最終的に得られるアクリルゴム中の残留量を低減でき、ゴム架橋物とした場合における、耐圧縮永久歪み性および耐水性を高めることができ好適である。

[0054] <凝固工程>

本発明の凝固工程は、上記、必要に応じて老化防止剤、滑剤及び／またはアルキレンオキシド系重合体を添加した乳化重合液を金属硫酸塩と接触させて凝固し含水クラムを得ることを特徴とする。

[0055] 凝固剤として用いる金属硫酸塩としては、特に限定されないが、例えば、1～3価金属の硫酸塩を好適に用いることができ、より好ましくは1価または2価金属の硫酸塩である。具体的には、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸チタン、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸アルミニウム、硫酸スズなどを挙げることができ、好ましくは硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムであり、より好ましくは硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムである。

- [0056] これらの金属硫酸塩は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。金属硫酸塩の使用量は、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、通常0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～30重量部の範囲である。金属硫酸塩がこの範囲にあるときに、アクリルゴムの凝固を充分なものとしながら、アクリルゴムを架橋した場合の耐圧縮永久歪み性、耐水性及び貯蔵安定性を高度にバランスさせることができ好適である。
- [0057] 本発明の凝固工程において、必要に応じてその他の凝固剤を金属硫酸塩と組み合わせる用いることができる。その他の凝固剤としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化チタン、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化アルミニウム、塩化スズなどの金属塩化物；硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛、硝酸チタン、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、硝酸スズなどの金属硝酸塩；等が挙げられる。これらのその他の凝固剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。
- [0058] 乳化重合液と金属硫酸塩とを接触させる方法は、常法に従えばよく、乳化重合液に金属硫酸塩あるいは金属硫酸塩の溶液または分散液を添加するか、乳化重合液を金属硫酸塩の溶液または分散液に投入するかなどで行うことができる。乳化重合液を投入する場合の金属硫酸塩の溶液または分散液としては、通常水溶液が用いられ、水溶液中の金属硫酸塩の濃度は、使用目的に応じて適宜選択され、通常1～50重量%、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%の範囲である。
- [0059] 乳化重合液と金属硫酸塩との接触（凝固）温度は、格別限定されるものではないが、通常60℃以上、好ましくは65～100℃、より好ましくは70～95℃、更に好ましくは78～95℃、最も好ましくは83～95℃の

範囲である。

[0060] <洗浄工程>

本発明の洗浄工程は、上記した凝固工程において得られた含水クラムに対して洗浄を行うものである。

[0061] 洗浄方法としては、特に限定されないが、洗浄液として水を使用し、含水クラムとともに、添加した水を混合することにより水洗を行う方法が挙げられる。水洗時の温度としては、特に限定されないが、好ましくは5～60℃、より好ましくは10～50℃であり、混合時間は1～60分、より好ましくは2～30分である。

[0062] また、水洗時に、含水クラムに対して添加する水の量としては、特に限定されないが、最終的に得られるアクリルゴム中の凝固剤の残留量を効果的に低減することができるという観点より、含水クラム中に含まれる固形分（主として、アクリルゴム成分）100重量部に対して、水洗1回当たりの水の量が、好ましくは50～9,800重量部、より好ましくは300～1,800重量部である。

[0063] 水洗回数としては、特に限定されず、1回でもよいが、最終的に得られるアクリルゴム中の凝固剤の残留量を低減するという観点より、複数回行うのがよく、好ましくは2～10回、より好ましくは3～8回である。なお、最終的に得られるアクリルゴム中の凝固剤の残留量を低減するという観点からは、水洗回数が多い方が望ましいが、上記範囲を超えて洗浄を行っても、凝固剤の除去効果が小さい一方で、工程数が増加してしまうことにより生産性の低下の影響が大きくなってしまうため、水洗回数は上記範囲とすることが好ましい。

[0064] また、本発明においては、水洗を行った後、さらに洗浄液として酸を使用した酸洗浄を行ってもよい。酸洗浄を行うことにより、アクリルゴムの貯蔵安定性を高度に高め、さらにゴム架橋物とした場合における耐圧縮永久歪み性も高めることができるものであり好適である。

[0065] 酸洗浄に用いる酸としては、特に限定されず、硫酸、塩酸、燐酸などを制

限なく用いることができる。また、酸洗浄において、含水コラムに酸を添加する際には、水溶液の状態で添加することが好ましく、好ましくはpH＝6以下、より好ましくはpH＝5以下、さらに好ましくはpH＝4以下の水溶液の状態で添加すること好ましい。また、酸洗浄の方法としては、特に限定されないが、たとえば、含水コラムとともに、添加した酸の水溶液を混合する方法が挙げられる。

[0066] また、酸洗浄時の温度としては、特に限定されないが、好ましくは5～60℃、より好ましくは10～50℃であり、混合時間は1～60分、より好ましくは2～30分である。酸洗浄の洗浄水のpHは、特に限定されないが、好ましくはpH＝6以下、より好ましくはpH＝5以下、さらに好ましくはpH＝4以下である。なお、酸洗浄の洗浄水のpHは、例えば、酸洗浄後の含水コラムに含まれる水のpHを測定することにより求めることができる。

[0067] 酸洗浄を行った後には、さらに水洗を行うことが好ましく、水洗の条件としては上述した条件と同様とすればよい。

[0068] <乾燥工程>

本発明の乾燥工程は、上記洗浄工程において洗浄を行った含水コラムに対し乾燥を行うものである。

[0069] 乾燥工程における、乾燥方法としては、特に限定されないが、たとえば、スクリー型押出機、ニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機、減圧乾燥機などの乾燥機を用いて、乾燥させることができる。また、これらを組み合わせた乾燥方法を用いてもよい。さらに、乾燥工程により乾燥を行う前に、必要に応じて、含水コラムに対し、回転式スクリーン、振動スクリーンなどの篩；遠心脱水機；などを用いたろ別を行ってもよい。

[0070] 例えば、乾燥工程における乾燥温度は、特に限定されず、乾燥に用いる乾燥機に応じて異なるが、例えば、熱風乾燥機を用いる場合には、乾燥温度は80～200℃とすることが好ましく、100～170℃とすることがより好ましい。

[0071] 〔アクリルゴム〕

本発明によれば、上記製造方法により、本発明のアクリルゴムを得ることができる。かくして得られる本発明のアクリルゴムは、常態物性を良好に保ちながら、貯蔵安定性に優れるものである。

[0072] 本発明のアクリルゴムは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を主成分する以外は格別な限定はないが、架橋性単量体単位を更に含有するときに本発明の効果を高度に高められ好適である。

[0073] 本発明のアクリルゴム中の単量体組成は、使用目的に応じて適宜選択されるが、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が、通常50～99.9重量%、好ましくは60～99.7重量%、より好ましくは70～99.5重量%であり、架橋性単量体単位の含有量は、通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%であり、共重合可能な他の単量体の単位の含有量は、通常0～49.99重量%、好ましくは0～39.9重量%、より好ましくは0～29.5重量%である。（メタ）アクリル酸エステル単量体、架橋性単量体及び共重合可能な他の単量体の例示は、前記＜単量体＞で例示したものと同様である。架橋性単量体単位としては、カルボキシル基含有単量体単位、ハロゲン基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位などを挙げることができ、ハロゲン基含有単量体単位が好ましい。

[0074] 本発明のアクリルゴムのムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は、使用目的に応じて選択されるが、通常10～150、好ましくは20～100、より好ましくは25～60の範囲である。

[0075] 本発明のアクリルゴムのガラス転移温度（T_g）は、使用目的に応じて選択されるが、通常15℃以下、好ましくは0℃以下である。

[0076] そして、本発明によれば、このようなアクリルゴムの製造方法、および該製造方法により得られるアクリルゴムを提供するものである。

特に、上記製造方法により得られる、本発明のアクリルゴムによれば、常態物性を良好に保ちながら、優れた貯蔵安定性を備えるものである。ここで

、アクリルゴムなどのゴムの分野においては、重合により得られたゴムの溶液あるいは分散液から、固形状のゴムを得る際に凝固を行うのが通常であり、本発明者等の知見によると、凝固時の状態により、得られるアクリルゴムの特性が大きく変化するものである。

[0077] これに対し、本発明のアクリルゴムは、このような凝固を、凝固剤として金属硫酸塩を用いて行うものである。また、乳化重合をノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤との存在下に行うものであるため、凝固時には、ノニオン性乳化剤及びアニオン性乳化剤をも含まれているものである。ここで、このような凝固により得られるアクリルゴムには、凝固剤として金属硫酸塩、ノニオン性乳化剤及びアニオン性乳化剤が含まれることとなるが、本発明者等の知見によると、アクリルゴム中に、単に、金属硫酸塩、ノニオン性乳化剤及びアニオン性乳化剤が含まれていることで、常態物性を維持しつつ、貯蔵安定性を向上させることができるという効果が奏されるものではなく、乳化重合時にノニオン性乳化剤及びアニオン性乳化剤を用い、かつ、凝固時に、凝固剤としての金属硫酸塩を用いて行われたものであることが必要であることを見出したものである。そして、本発明のアクリルゴムは、このような工程を経て初めて得られるものであり、単に、金属硫酸塩、ノニオン性乳化剤及びアニオン性乳化剤が含まれている、といった文言により一概に特定することができないものである。

[0078] また、もし仮に、本発明のアクリルゴムについて、その内部状態等を、各種分析機器により解析したとしても、アクリルゴム、アニオン性乳化剤及びノニオン性乳化剤のいずれも、炭素原子および酸素原子を主成分として有するものであり、その分散状態等の特定は極めて困難であり、そのため、本発明のアクリルゴムを製造方法により特定することに、十分な合理性があると言える。

[0079] 「ゴム組成物」

本発明のゴム組成物は、上記アクリルゴムを含むゴム成分と架橋剤とを含むことを特徴とする。ゴム成分中における、本発明のアクリルゴムの含有量

は、使用目的に応じて選択されればよく、例えば、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、特に好ましくは100重量%である。

[0080] ゴム成分としては、上記アクリルゴム単独、あるいは上記アクリルゴムとその他のゴムと組み合わせて用いることができる。

その他のゴムとしては、本発明のアクリルゴム以外のアクリルゴム、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどを挙げることができる。

[0081] これらのその他のゴムは、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。ゴム成分中のその他のゴムの含有量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択され、例えば、通常70重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。

[0082] 本発明のゴム組成物に使用される架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、ジアミン化合物、ジチオカルバミン酸などの多価アミン化合物、及びその炭酸塩；硫黄化合物；硫黄共与体；多価エポキシ化合物；有機カルボン酸アンモニウム塩；多価カルボン酸；イソシアヌル酸化合物；有機過酸化物；トリアジン化合物；などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの中でも、多価アミン化合物、トリアジン化合物が好ましく、トリアジン化合物が特に好ましい。

[0083] 多価アミン化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどの脂肪族多価アミン化合物；4, 4'-メチレンジアニリン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'

ー（*m*-フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン、4, 4'-（*p*-フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどの芳香族多価アミン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンなどが好ましい。これらの多価アミン化合物は、特に、カルボキシル基含有のアクリルゴム（架橋性単量体単位として、カルボキシル基含有単量体単位を含有するアクリルゴム）と組み合わせて好適に用いられる。

[0084] トリアジン化合物としては、例えば、6-トリメルカプト-*s*-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジチオール-*s*-トリアジン、1-ジブチルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジチオール-*s*-トリアジン、1-フェニルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、1-ヘキシルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジンなどが挙げられる。これらのトリアジン化合物は、特に、ハロゲン基含有のアクリルゴム（架橋性単量体単位として、ハロゲン基含有単量体単位を含有するアクリルゴム）と組み合わせて好適に用いられる。

[0085] 有機カルボン酸アンモニウム塩としては、例えば、安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム；ジチオカルバミン酸化合物としては、例えば、ジメチルジチオカルバミン酸、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛；多価カルボン酸としては、例えば、テトラデカン二酸；イソシアヌル酸化合物としては、例えば、イソシアヌル酸、イソシアヌル酸アンモニウム；などが挙げられる。これらの中でも、安息香酸アンモニウム、ジメチルジチオカルバミン酸、およびイソシアヌル酸は、特に、エポキシ基含有アクリルゴム（架橋性単量体単位として、エポキシ基含有単量体単位を含有するアクリルゴム）と

組み合わせて好適に用いられる。

[0086] これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、ゴム成分100重量部に対し、通常0.001～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。架橋剤の配合量をこの範囲とすることにより、ゴム弾性を十分なものとしながら、ゴム架橋物としての機械的強度を優れたものとすることができ好適である。

[0087] 本発明のゴム組成物は、更に架橋促進剤を配合することにより、本発明の効果を高度に改善でき好適である。架橋促進剤としては、特に限定されないが、例えば、グアニジン系架橋促進剤、ジアザビシクロアルケン系架橋促進剤、脂肪族2級アミン系架橋促進剤、脂肪族3級アミン系架橋促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤などを好適なものとして挙げるができる。これらの中でも、特に、グアニジン系架橋促進剤、ジチオカルバミン酸塩系架橋促進剤が好ましく、ジチオカルバミン酸塩系架橋促進剤がより好ましい。

[0088] グアニジン系加硫促進剤の具体例としては、1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩、1,3-ジ-*o*-クメニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-ビフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられ、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン及び1-*o*-トリルビグアニドは反応性が高いので好ましく、1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)は反応性がより高いので特に好ましい。

[0089] ジアザビシクロアルケン系加硫促進剤の具体例としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノー-5-ネンなどを挙げるができる。

[0090] 脂肪族2級アミン系加硫促進剤としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、

ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジセチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジオクタデシルアミンなどを挙げることができる。

[0091] 脂肪族3級アミン系加硫促進剤としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*t*-ブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウンデシルアミン、トリドデシルアミンなどを挙げることができる。

[0092] ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-エチル-*N*-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸第二鉄等が挙げられる。これらの中で、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-エチル-*N*-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛などが好ましい。

[0093] 本発明に使用される架橋促進剤としては、上記以外その他の架橋促進剤を用いることもできる。その他の架橋促進剤としては、例えば、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、*N*-*tert*-ブチル-2

ーベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系加硫促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系加硫促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール系加硫促進剤；テトラn-ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリn-ブチルアンモニウムブロマイドなどの第4級オニウム塩系加硫促進剤；トリフェニルホスフィン、トリn-ブチルホスフィンなどの第3級ホスフィン系加硫促進剤；などを挙げることができる。

[0094] これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、ゴム成分100重量部に対して、通常0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部である。架橋促進剤の含有量がこの範囲であるときに、得られるゴム架橋物の引張強度及び耐圧縮永久歪み性をより向上させることができ好適である。

[0095] 本発明のゴム組成物は、更にスコーチ防止剤を配合することにより、架橋物性が良好になり好適である。スコーチ防止剤としては、格別な限定はないが、例えば、N-シクロヘキシルチオフタルイミドなどのイミド化合物、アルキルアミンアルキルフェノール化合物、ヒドロキノン・キノン化合物、2, 4-ジ(3-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテンなどを挙げることができ、好ましくはイミド化合物である。

[0096] これらのスコーチ防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合

わせて用いることができ、その配合量は、ゴム成分100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～1重量部、より好ましくは0.1～0.5重量部の範囲である。

[0097] 本発明のゴム組成物は、更に充填剤を含有していることが好適である。充填剤としては、格別な限定はないが、例えば、補強性充填剤、非補強性充填剤などが挙げられ、好ましくは補強性充填剤である。

[0098] 補強性充填剤としては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、およびグラファイトなどのカーボンブラック；湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどのシリカ；などを挙げることができる。非補強性充填剤としては、石英粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

[0099] これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択され、ゴム成分100重量部に対して、通常1～200重量部、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～100重量部の範囲である。

[0100] 本発明のゴム組成物は、更にシランカップリング剤を含有していてもよい。使用できるシランカップリング剤としては、格別な限定はないが、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-[エトキシビス(3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール、3-オクタノイルチオ-1-プロピル-トリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、γ-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベン

ゾチアゾールテトラスルフィド、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

[0101] これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、使用目的に応じて適宜選択され、ゴム成分100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部の範囲である。

[0102] 本発明のゴム組成物は、上記架橋剤、ならびに必要なに応じて用いられる、架橋促進剤、スコーチ防止剤、充填剤及びシランカップリング剤以外のその他の配合剤を含んでもよい。その他の配合剤としては、例えば、高級脂肪酸及びその金属アミン塩剤などの分散剤、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体などの可塑剤、潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウムなどの軟化剤、老化防止剤、光安定剤、加工助剤、粘着剤、滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、架橋遅延剤、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂などの樹脂などが挙げられる。これらのその他の配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

[0103] 本発明のゴム組成物の配合方法としては、従来ポリマー加工分野において利用されている通常の手段、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、各種ニーダー類などを利用することができる。

[0104] その配合手順としては、ポリマー加工の分野において行われている通常の

手順で行えばよく、例えば、熱で反応や分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応や分解しやすい成分である架橋剤などを、反応や分解が起こらない温度で短時間に混合することが好ましい。

[0105] 「ゴム架橋物」

本発明のゴム架橋物は、上記ゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム組成物を用い、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、およびロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、ゴム架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常10～200℃、好ましくは25～150℃である。架橋温度は、通常100～250℃、好ましくは130～220℃、より好ましくは150～200℃であり、架橋時間は、通常0.1分～10時間、好ましくは1分～5時間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、および熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

[0106] 本発明のゴム架橋物は、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、更に加熱して二次架橋を行ってもよい。二次架橋は、加熱方法、架橋温度、形状などにより異なるが、好ましくは1～48時間行う。加熱方法、加熱温度は適宜選択すればよい。

[0107] 本発明のゴム架橋物は、引張強度、伸び、硬さなどのゴムとしての基本特性を維持しながら、優れた耐圧縮永久歪み性を有するものである。本発明のゴム架橋物のJIS K6262に準拠して測定される圧縮永久歪み率は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～50%、好ましくは5～25%、より好ましくは8～20%の範囲である。

[0108] 本発明のゴム架橋物は、上記特性を活かして、例えば、Oリング、パッキン、ダイアフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシール、メカニカルシール、ウエルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧縮機器用シールなどのシール材；シリンダブロックとシリンダヘッドとの連

結部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダヘッドあるいはトランスミッションケースとの連結部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板及び負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着された燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケット；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；チューブ・ホース類；シート類；等として好適に用いられる。

- [0109] また、本発明のゴム架橋物は、自動車用途に用いられる押し出し成形型品及び型架橋製品として、例えば、燃料ホース、フィラーネックホース、ベントホース、ペーパーホース、オイルホース等の燃料タンクまわりの燃料油系ホース、ターボエアーホース、エミッションコントロールホース等のエアー系ホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホースなどの各種ホース類に好適に用いられる。

実施例

- [0110] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。

各種の物性については、以下の方法に従って評価した。

- [0111] [ムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃)]

アクリルゴムのムーニー粘度 (ポリマームーニー) を JIS K 6300 に従って測定した。

- [0112] [ムーニースコーチ試験 (ML 145℃)]

アクリルゴム組成物のムーニースコーチタイム (t_5 及び t_{35})、及び V_{min} を JIS K 6300 に従って 145℃ で測定した。本測定においては、ムーニー粘度が、 V_{min} から 5 M 上昇した時間を t_5 とし、ムーニー粘度が、 V_{min} から 35 M 上昇した時間を t_{35} とした。また、測定に使用したアクリルゴム組成物は JIS K 6299 に従って作製した。 t_5 及び t_{35} は値が大きいほど加硫にかかる時間がかかることを意味し、ゴム組成物の貯蔵安定性に優れ、加硫促進効果が抑えられている (良好に制御され

ている)と判断できる。 V_{min} は値が低いほどゴム組成物の初期加硫が少ないことを意味し、貯蔵安定性に優れると判断できる。

さらに貯蔵安定性の促進試験として、 40°C 、 80% 湿度下で3日間保管したアクリルゴム組成物について、上記と同様の条件にて、ムーニースコーチ試験(貯蔵後のムーニースコーチ試験)を実施した。貯蔵後のムーニースコーチ試験の V_{min} と、貯蔵前のムーニースコーチ試験の V_{min} の差を ΔV_{min} とした。 ΔV_{min} の値が小さい程、貯蔵でのゴム組成物の変化が小さく、貯蔵安定性に優れると判断できる。

[0113] [常態物性(引張強度、伸び、硬度)]

アクリルゴム組成物を、縦 15 cm 、横 15 cm 、深さ 0.2 cm の金型に入れ、プレス圧 10 MPa で加圧しながら 170°C で20分間プレスすることにより架橋し、シート状のゴム架橋物を得た。得られたゴム架橋物を3号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。この試験片について、JIS

K6253に従い、デュロメーター硬さ試験機(タイプA)を用いて硬度を測定した。さらに、JIS K6251に従い引張強度および伸びを測定した。

[0114] [空気熱老化試験]

上記常態物性の評価に用いた試験片と同様にして作製した試験片を、ギヤー式オーブン中で、温度 175°C の環境下に70時間置いた後、上記常態物性の評価と同様の方法により、引張強度、伸び、硬度を測定し、得られた結果と、上記方法にしたがって測定した常態物性とを対比することにより、耐熱老化性の評価を行った。

[0115] [圧縮永久歪み試験]

アクリルゴム組成物を 170°C 、20分間のプレスによって成型、架橋して、直径 29 mm 、厚さ 12.5 mm の円柱型試験片を作製し、さらに、 150°C にて4時間加熱して二次架橋させた。JIS K6262に準じて、上記にて得られた二次架橋後の試験片を 25% 圧縮させたまま、 150°C の環境下で70時間放置した後、圧縮を解放して圧縮永久歪率(%)を測定し

た。圧縮永久歪率（％）の値が小さいほど、耐圧縮永久歪み性に優れることを示す。

[0116] 〔実施例 1〕

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水 49.95 部、アクリル酸エチル 40.9 部、アクリル酸 *n*-ブチル 35.0 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 20.0 部、アクリロニトリル 1.5 部、モノクロロ酢酸ビニル 2.6 部、アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム（商品名「エマール 2FG」、花王社製）0.57 部、及びノニオン性乳化剤としてのポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体（商品名「プロノン 208」、日油株式会社製）1.40 部、L-アスコルビン酸ナトリウム 0.22 部を攪拌することで、単量体乳化液を得た。

[0117] 次いで、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水 54.19 部、および、上記にて得られた単量体乳化液 0.95 部を投入し、窒素気流下で温度 15℃まで冷却した。次いで、重合反応槽中に、上記にて得られた単量体乳化液 44.74 部、還元剤としての硫酸第一鉄 0.0002 部、還元剤としてのアスコルビン酸ナトリウム 0.0264 部、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.066 部を 2 時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応槽内の温度を 23℃に保った状態にて、1 時間反応を継続し、重合転化率が 95%に達したことを確認し、重合停止剤としてのヒドロキノンを添加して重合反応を停止し、乳化重合液を得た。

[0118] 重合により得られた乳化重合液 100 部に対し、老化防止剤としてのモノ（又はジ、又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール（商品名「ノクラック SP」、大内新興化学工業社製）0.03 部を混合することで混合液を得た。そして、得られた混合液を凝固槽に移し、この混合液 100 部に対して、工業用水 30 部を添加して、85℃に昇温した後、混合液を攪拌しながら、得られた重合体（乳化重合液中に含まれる重合体）100 部に対して 22 部の硫酸マグネシウムを添加することにより、重合体を凝固させ、これによりアクリルゴム（A1）の含水クラムを得た。

[0119] 次いで、得られたアクリルゴム（A1）の含水クラムの固形分100部に対し、工業用水388部を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの水洗を行った。なお、本実施例では、このような水洗を4回繰り返した。

[0120] 次いで、上記にて水洗を行った含水クラムの固形分100部に対し、工業用水388部および濃硫酸0.13部を混合してなる硫酸水溶液（pH3）を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの酸洗を行った。次いで、酸洗を行った含水クラムの固形分100部に対し、純水388部を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの純水洗浄を行い、純水洗浄を行った含水クラムを、熱風乾燥機（ベルトコンベヤー式バンドドライヤー）にて110℃で1時間乾燥させることにより、固形状のアクリルゴム（A1）を得た。なお、この際に、熱風乾燥機へのアクリルゴムの付着は観察されなかった。

[0121] 得られたアクリルゴム（A1）のムーニー粘度（ML1+4、100℃）は33であり、その組成は、アクリル酸エチル単位40.9重量%、アクリル酸n-ブチル単位35.0重量%、アクリル酸メトキシエチル単位20.0重量%、アクリロニトリル単位1.5重量%、モノクロロ酢酸ビニル単位2.6重量%であった。

[0122] バンバリーミキサーを用いて、上記にて得られたアクリルゴム（A1）100部に、カーボンプラック（商品名「シースト116」、東海カーボン社製）60部、ステアリン酸1部、および4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（商品名「ノクラックCD」、大内新興化学工業社製）1部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（商品名「ノクセラーBZ」、大内新興化学工業社製）1.0部、2,4,6-トリメルクプトース-トリアジン（商品名「ジスネットF」、三協化成株式会社製）0.5部、N-シクロヘキシルチオフタルイミド（商品名「サントガード

P V I」、三新化学工業株式会社製) 0. 3部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得、上記方法に従って、ムーニースコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表1に示した。

[0123] 〔実施例2〕

凝固剤としての硫酸マグネシウム22部に代えて、硫酸ナトリウム100部を使用した以外は実施例1と同様にしてアクリルゴム(A2)を得た。

得られたアクリルゴム(A2)のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は33であり、その組成は、アクリル酸エチル単位40.9重量%、アクリル酸n-ブチル単位35.0重量%、アクリル酸メトキシエチル単位20.0重量%、アクリロニトリル単位1.5重量%、モノクロロ酢酸ビニル単位2.6重量%であった。

得られたアクリルゴム(A2)を用いて、実施例1と同様に、アクリルゴム組成物を得て、ムーニースコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表1に示した。

[0124] 〔実施例3〕

モノマー組成及び重合工程は、実施例1と同じとして、乳化重合液を得て、重合により得られた乳化重合液100部に対し、老化防止剤としてのモノ(又はジ、又はトリ)(α -メチルベンジル)フェノール(商品名「ラジテックスSP-50E」、ヒガシ化学社製、50重量%水分散液)0.06部を混合することで混合液を得た。そして、得られた混合液100部に対して工業用水30部を添加し80℃に調整し、凝固剤としての20重量%硫酸マグネシウム水溶液110部(硫酸マグネシウム換算で、22部)へ連続的に添加することにより、重合体を凝固させ、これによりアクリルゴム(A3)の含水クラムを得た。

[0125] 次いで、実施例1と同様に含水クラムの水洗浄、酸洗浄、純水洗、乾燥を行い固形状のアクリルゴム(A3)を得た。なお、この際に、熱風乾燥機へ

のアクリルゴムの付着は観察されなかった。

- [0126] 得られたアクリルゴム（A3）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は33であり、その組成は、アクリル酸エチル単位40.9重量%、アクリル酸n-ブチル単位35.0重量%、アクリル酸メトキシエチル単位20.0重量%、アクリロニトリル単位1.5重量%、モノクロロ酢酸ビニル単位2.6重量%であった。

得られたアクリルゴム（A3）を用いて、実施例1と同様に、アクリルゴム組成物を得て、ムーニスコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表1に示した。

- [0127] [実施例4]

凝固剤としての硫酸マグネシウム22部に代えて、20重量%硫酸ナトリウム水溶液500部（硫酸ナトリウム換算で、100部）を使用した以外は、実施例1と同様にしてアクリルゴム（A4）を得た。

- [0128] 得られたアクリルゴム（A4）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は33であり、アクリルゴム（A4）の組成は、アクリル酸エチル単位40.9重量%、アクリル酸n-ブチル単位35.0重量%、アクリル酸メトキシエチル単位20.0重量%、アクリロニトリル単位1.5重量%、モノクロロ酢酸ビニル単位2.6重量%であった。

得られたアクリルゴム（A4）を用いて、実施例1と同様に、アクリルゴム組成物を得て、ムーニスコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表1に示した。

- [0129] [実施例5]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムに代えて、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステルポリオキシエチレンアルキルフェノールリン酸エステルのナトリウム塩（商品名「フォスファノールLO-529」、東邦化学社製、疎水基の炭素数が15である高級アルコ

ールの磷酸エステル塩)を使用した以外は実施例1と同様にして、固形状の
アクリルゴム(A5)を得た。

[0130] 得られたアクリルゴム(A5)のムーニー粘度(ML 1+4、100℃)
は33であり、アクリルゴム(A5)の組成は、アクリル酸エチル単位40
．9重量%、アクリル酸n-ブチル単位35．0重量%、アクリル酸メトキ
シエチル単位20．0重量%、アクリロニトリル単位1．5重量%、モノク
ロ酢酸ビニル単位2．6重量%であった。

得られたアクリルゴム(A5)を用いて、実施例1と同様に、アクリルゴ
ム組成物を得て、ムーニスコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測
定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表1に示し
た。

[0131] [実施例6]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムに代えて、ポリオキシ
エチレンアルキルエーテルリン酸エステル(商品名「フォスファノール R
A-600」、東邦化学社製、疎水基(アルキル基)の炭素数が6～10で
ある高級アルコールの磷酸エステル塩)のナトリウム塩を使用した以外は実
施例1と同様にして、固形状のアクリルゴム(A6)を得た。

[0132] 得られたアクリルゴム(A6)のムーニー粘度(ML 1+4、100℃)
は33であり、アクリルゴム(A6)の組成は、アクリル酸エチル単位40
．9重量%、アクリル酸n-ブチル単位35．0重量%、アクリル酸メトキ
シエチル単位20．0重量%、アクリロニトリル単位1．5重量%、モノク
ロ酢酸ビニル単位2．6重量%であった。

得られたアクリルゴム(A6)を用いて、実施例1と同様に、アクリルゴ
ム組成物を得て、ムーニスコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測
定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表1に示し
た。

[0133] [比較例1]

凝固剤としての硫酸マグネシウム22部に代えて、塩化カルシウム4部を

使用した以外は実施例 1 と同様にして固形状のアクリルゴム (C 1) を得た。

- [0134] 得られたアクリルゴム (C 1) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 33 であり、その組成は、アクリル酸エチル単位 40.9 重量%、アクリル酸 n-ブチル単位 35.0 重量%、アクリル酸メトキシエチル単位 20.0 重量%、アクリロニトリル単位 1.5 重量%、モノクロロ酢酸ビニル単位 2.6 重量%であった。

得られたアクリルゴム (C 1) を用いて、実施例 1 と同様に、アクリルゴム組成物を得て、ムーニスコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表 1 に示した。

- [0135] [比較例 2]

凝固剤としての硫酸マグネシウム 22 部に代えて、塩化ナトリウム 80 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして固形状のアクリルゴム (C 2) を得た。

- [0136] 得られたアクリルゴム (C 2) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 33 であり、その組成は、アクリル酸エチル単位 40.9 重量%、アクリル酸 n-ブチル単位 35.0 重量%、アクリル酸メトキシエチル単位 20.0 重量%、アクリロニトリル単位 1.5 重量%、モノクロロ酢酸ビニル単位 2.6 重量%であった。

得られたアクリルゴム (C 2) を用いて、実施例 1 と同様に、アクリルゴム組成物を得て、ムーニスコーチ試験、硬度、引張強度及び破断伸びの測定、空気熱老化試験、圧縮永久歪み試験を行い、それらの結果を表 1 に示した。

- [0137]

[表1]

モノマー組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
	アクリル酸エチル (部)	40.9	40.9	40.9	40.9	40.9	40.9	40.9
	アクリル酸n-ブチル (部)	35	35	35	35	35	35	35
	アクリル酸2-メトキシエチル (部)	20	20	20	20	20	20	20
	アクリロニトリル (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アニオン性乳化剤	モノクロロ酢酸ビニル (部)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	エマール2FG	エマール2FG	エマール2FG	エマール2FG	フォスファノールLO-529	フォスファノールRA-600のナトリウム塩	エマール2FG	エマール2FG
	ノラックSP	ノラックSP	ノラックSP	ノラックSP	ノラックSP	ノラックSP	ノラックSP	ノラックSP
	MgSO4	Na2SO4	MgSO4(+1)	Na2SO4(+2)	MgSO4	MgSO4	CaCl2	NaCl
	22	100	22	100	22	22	4	80
架橋剤(老北防止剤)	使用アクリルゴム	A1	A2	A3	A4	A5	A6	C2
	アクリルゴム (部)				100			
	ステアリン酸 (部)				1			
	シー-スト116 (部)				60			
	ノラックOD (部)				1			
架橋剤の配合	ノラックBZ (部)				1			
	Zisnet F (部)				0.5			
	サントガートPVI (部)				0.3			
	ムーニースコープ試験 (ML145℃)							
	t5 (min)	8.0	5.4	8.2	5.5	9.5	8.9	4.3
評価	t35 (min)	11.9	9.1	12.1	9.3	14.8	14	7.5
	Vmin	37	37	36	37	36	37	41
	断層後のムーニースコープ試験 (40℃、80%湿度、3日後→ML145℃)							
	t5 (min)	6.6	5.5	6.8	5.5	6.9	6.8	4.9
	t35 (min)	10.6	9.7	10.7	9.6	10.9	10.8	8.2
物理特性 (プレス加熱170℃、20分)	Vmin	50	59	50	57	48	49	83
	ΔVmin	13	22	14	20	12	12	43
	物理特性 (プレス加熱170℃、20分)							
	引張強度 (MPa)	9.8	10.2	9.9	10.0	10.1	10.0	9.8
	伸び (%)	200	160	190	170	190	190	170
空気熱老化試験 (プレス加熱170℃、20分→175℃、70時間)	硬度	71	71	70	71	70	71	71
	引張強度 (MPa)	11.6	11.6	11.5	11.6	11.6	11.5	11.0
	伸び (%)	200	190	202	200	190	200	190
	硬度	75	73	75	73	73	74	78
	圧縮永久歪み試験 (%)	21	23	20	21	20	23	22

(＊１) ２０重量％水溶液の状態で添加

(＊２) ２０重量％水溶液の状態で添加

[0138] 表１から、架橋性単量体を含んだ単量体をノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤存在下でレドックス触媒を用いて重合し、金属硫酸塩で凝固し製造さ

れた架橋性のアクリルゴム（実施例1～6）は、常態物性試験、空気熱老化試験及び架橋物の圧縮永久歪み試験において、従来から使用される凝固剤で凝固したもの（比較例1及び2）とを比べても全く遜色がないことがわかる。

[0139] 一方、ムーニースコーチ試験において、本発明で製造されるアクリルゴムは、初期物性（ V_{min} ：小さいものの方が良い）で、従来技術に比べ1割近くも抑制できていること、及び長期物性（ t_5 、 t_{35} ：ともに長い方が良い）でも従来技術に比べて1～5割近くも改善されており、貯蔵安定性において顕著に改善されていることがわかる。また、熱老化後のムーニースコーチの試験においては、本発明で製造されるアクリルゴム（実施例1～4）は、上記と同様な結果を示すとともに、 V_{min} 変化においても大変改良されていることがわかる。また、本発明で製造されるアクリルゴムの中でも、2価金属硫酸塩を使用したもの（実施例1、3）は、1価金属硫酸塩を使用したものよりもより高い効果が得られることがわかる。